Ueber Producte der Einwirkung des Bichloraethers auf Amide und Amine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde vorgelegt der hohen philosophischen Facultät zu Rostock

von

Reinhard Goldhammer

aus

Esens in Ostfriesland.

Esens 1875.

Druck von C. L. Mettcker und Söhne.

Meinem lieben Vater
Herrn J. C. Martin in Esens
als geringes Zeichen der Dankbarkeit gewidmet.

Den verwendeten Bichloraether stellte ich genau nach Liebens eigener, bekannten Methode (Annalen der Chemie und Pharmacie Band 146. S. 181) dar, doch mußte ich, allerdings im Monat November drei bis vier Tage hindurch einen raschen Chlorstrom in drei Kilogramm Aether einleiten, um eine einigermaßen erhebliche Quantität über 100° siedender Flüssigkeit zu erhalten. Von dieser Flüssigkeit wurde das Product der Destillation zwischen 138 und 150° noch einer zweimaligen Fractionirung unterworfen, und das schließlich zwischen 140 und 147° Uebergehende, nach Lieben's Analyse reiner Bichloraether als Ausgangsmaterial für vorliegende Arbeit benutzt.

Uebrigens gelang es mir bei fortgesetzter Destillation bis 185° noch klare, etwas gelblich gefärbte Destillate zu erhalten, wahrscheinlich Gemische von vorherrschend Bichloraether mit höher chlorirten Aethersubstitutionsproducten. Bei 185° trat unter starker Salzsäuregasentwicklung und heftigem Aufschäumen plötzliche Condensation des zwar dunkelgefärbten, aber noch leichtflüssigen Rückstandes in der Retorte ein.

Der so erhaltene Bichloraether stellt eine farblose wasserhelle, das Licht ziemlich stark brechende Flüssigkeit dar, welche in ganz reinem Zustande einen angenehm aetherischen, gewöhnlich jedoch, vielleicht schon durch den Einfluß des Lichts partiell zersetzt, einen scharfen an Salzsäure erinnernden Geruch besitzt. Das specifische Gewicht fand Lieben bei 23° gleich 1,174.

Durch Untersuchung der durch Behandeln des Bichloraether mit Zinkaethyl und Natriumaethylat erhaltenen Derivate, ferner der Zersetzungsproducte mittelst Wasser, vorzüglich durch Auffinden des bei dieser Zersetzung ent-

stehenden Aethylalcohols, sowie vor Allem durch Umsetzung des aus Bichloraether dargestellten Biaethylaethers mittelst Jodwasserstoffsäure in Aethyljodür und ein Hexyljodür von der Formel $C_2 H_3 (C_2 H_5)_2 J$ wies Lieben (Annal. 146. S. 231 ff.) nach, daß dem Bichloraether nicht die symmetrisch gebaute Molekularformel $C_2 H_4 Cl O C_2 H_4 Cl$ zukomme, sondern daß vielmehr in dieser Verbindung zwei Chloratome zwei Wasserstoffatome nur in der einen Aethylgruppe substituiren, mithin die Formel $C_2 H_3 Cl_2 O C_2 H_5$ dafür in Anspruch zu nehmen sei.

Von dieser Formel nun sind wiederum drei unter sich isomere Verbindungen möglich, für oder gegen welche keins der oben erwähnten Experimente Aufschluß zu geben im Stande ist; da jedoch Lieben durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloraether einen secundären Butylalcohol erhalten hat, so ist dadurch die Formel

$$\begin{array}{l} C\,H\,Cl_2 \\ | \\ C\,H_2\,O\,C_2\,H_5 \end{array}$$

von vornherein von der Concurrenz ausgeschlossen.

Was nun die beiden noch restirenden Constitutionsformeln für den Bichloraether betrifft, so würde der Umstand, daß Lieben (Annal. 146 S. 186) bei der Zersetzung mittelst Kalilauge und darauf folgender Destillation im Destillationsrückstande Essigsäure nachgewiesen, für die Formel

$$\begin{array}{l} C\,H_3 \\ | \\ C\,Cl_2\,O\,C_2\,H_5 \end{array}$$

sprechen, nur gemäß der Gleichung

$$\begin{array}{l} C\,H_3 \\ | \\ C\,Cl_2\,O\,C_2\,H_5 + K\,O\,H = \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C\,H_3 \\ | \\ C\,O\,O\,K + 2\,K\,Cl + H_2\,O + C_2\,H_6\,O, \end{array}$$

könnte Essigsäure in diesem Falle sich bilden.

Demgegenüber nun hat Abeljanz (Ann. 164 S. 208) eingehende Untersuchungen über die Constitution des Bichloraethers veröffentlicht, welche veranlassen, diesem Körper die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHClOC_2H_5 \end{array}$$

zuzuerkennen, resp. eine Existenz beider Chlorsubstitutionen im Aether anzunehmen.

Entgegen den Angaben Liebens (Annal. 146 S. 213) nämlich, welcher bei dem Versuch mittelst Phosphorpentachlorid aus dem Bichloraether entweder $C_2H_4Cl_2$ oder $C_2H_3Cl_3 + C_2H_5Cl$ zu erhalten, in der Kälte keine Wirkung beobachtet, in der Hitze jedoch neben reichlichen Quantitäten von Salzsäuregas nur ein Gemenge von Phosphortrichlorür und Substitutionsproducten des Bichloraethers, sowie deren Zersetzungsproducten erhalten hat, hat Abeljanz die Bildung von Phosphoroxychlorür und den Austausch des Sauerstoffs im Bichloraether gegen Chlor beobachtet, und will, allerdings nicht rein isolirte, Chlorüre erhalten haben, welche beim Kochen mit Bleioxyd, sowie darauf folgender Oxydation mit Silberoxyd in Glycolsäure übergingen

Die Bildung der Glycolsäure läßt sich nun nicht aus der Lieben'schen Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2OC_2H_5 \end{array}$$

erklären, da aus derselben neben Chloraethyl das Trichloraethan CH_3CCl_3 hätte gebildet werden müssen, dieses Chlorür hätte durch Einwirkung von Metalloxyden wohl in Essigsäure, nicht aber in Glycolsäure übergehen können.

Als Zwischenproduct zwischen den obenerwähnten von Abeljanz gefundenen Chlorüren, und der daraus gebildeten Glycolsäure, hat derselbe einen Aldehyd und zwar den Monochloraldehyd CH_2ClCHO erhalten, dadurch ist auch die Möglichkeit ausgeschlossen, daß bei der Reduction des Phosphorpentachlorid zu Trichlorid ein Körper $CH_2ClCCl_2OC_2H_5$ entstehen, dieser seinerseits in C_2H_5Cl und CH_2ClCCl_3 und letzterer wiederum in Glycolsäure übergehen konnte, denn bei dieser Reaction ist an Bildung eines Aldehyds nicht zu denken. Ein Aldehyd, welcher Glycolsäure liefern soll, muß drei Wasserstoffatome enthalten, welche auf zwei Kohlenstoffatome, ($CH_2 — CH$) vertheilt sind.

Jacobsen (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin, Jahrg. 1871 S. 217) hat die Angabe Liebens in soweit bestätigt als auch er in der Kälte sowohl, wie auch bei Anwendung mäßiger Wärme keine Einwirkung des Phosphorperchlorid auf den Bichloraether beobachtete. Im Uebrigen jedoch hat derselbe die Richtigkeit der Formel von Abeljanz bis zur Evidenz nachgewiesen durch den Umstand, daß sich der Bichloraether in kaltgehaltene, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, einigermaßen glatt umsetzt in den erwähnten Monochloraldehyd $C\ H_2\ Cl\ C\ H\ O$, Aethylschwefelsäure und Salzsäure. Nebenbei bemerkt scheint die Ausbeute an Monochloraldehyd großer auszufallen, wenn man die Schwefelsäure mit einem fünftel ihres Volums Wasser verdünnt, und natürlich wieder erkalten läßt.

Nach der Lieben'schen Formel könnte sich dieser Aldehyd bei obiger Reaction nicht bilden, höchstens würde das demselben isomere Acetylchlorür $C\ H_3\ C\ O\ Cl$ dabei entstehen können.

Somit darf wohl im Großen und Ganzen für den Bichloraether die Formel

$$\begin{array}{l} C\ H_2\ Cl \\ | \\ C\ H\ Cl\ O\ C_2\ H_5 \end{array}$$

als die richtige betrachtet werden, wenngleich durchaus die Möglichkeit nicht ausgeschlossen bleibt, daß beim Einleiten von Chlor in Aether unter vielleicht nur wenig veränderten Umständen sich ein Product mit zwiefacher Chlorsubstitution an secundärer Stelle der einen Aethylgruppe bildet.

Ich habe mich für berechtigt gehalten nach diesen Ausführungen, meine Arbeiten allein auf die Formel

$$\begin{array}{l} C\ H_2\ Cl \\ | \\ C\ H\ Cl\ O\ C_2\ H_5 \end{array}$$

zu basiren.

Vielleicht im Hinblick auf schon früher erhaltene Additionsproducte von Amiden mit Chloral (Annal. 157 S. 245) einige Versuche der Substitution des einen Chloratoms im Bichloraether durch Amide anzustellen, hatte schon Herr Professor Jacobsen, der Verfasser der eben angezogenen Abhandlung, ausgeführt, und war derselbe so gütig, mir die Fortführung dieser Versuche zu überlassen.

Mit Chloral und Acetamid hat er einen Körper von der Formel $C_2 H Cl_3 O N H_2 C_2 H_3 O$, mit Chloral und Benzamid eine Verbindung $C_2 H Cl_3 O N H C O C_6 H_5$ erhalten, dagegen mit Carbamid je nach Einwirkung concentrirter oder verdünnterer Lösung desselben zwei verschiedene Substanzen von den Formeln $C_2 H Cl_3 O (N H_2)_2 C O$ und $C O (N H_2)_2 (C_2 H Cl_3 O)_2$, die sämmtlich nach Zusammensetzungs- und Zersetzungsweise dem Chloralammoniak entsprechen. Die Zersetzungsproducte sind dieselben, die aus den beiden addirten Körpern für sich entstehen würden, — Chloralacetamid mit Kalilauge zersetzt, zerfällt in Chloroform, Ammoniak, Kaliumacetat und Kaliumformiat.

Ich versuchte nun zunächst mit Bichloraether und Formamid eine Verbindung zu erhatten, und mischte zu diesem Zweck gleiche Molekülargewichte der beiden Körper. Dieselben erwärmten sich beim Schütteln, gaben jedoch keine klare Lösung, es schieden sich vielmehr zwei Schichten ab, von welchen die untere blaßröthlich gefärbt erschien. Die Masse wurde nun mit soviel Alcohol versetzt, bis eine klare Lösung entstand, aus welcher sich nach einiger Zeit weiße Krystalle abschieden, die unter dem Microscop als Würfel erkannt wurden. Sie wurden nach der Analyse

0,375 Substanz lieferte 0,931 AgCl = über 66% Cl als Salmiac angesehen, dieser enthält 67% Cl, die Bildung einer organischen Substanz mit so hohem Chlorgehalt darf bei obiger Reaction wohl als ausgeschlossen betrachtet werden.

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, das Sieden begann bei 70°, und wurde das bis 90° Uebergehende, als wohl allen Alkohol enthaltend, besonders aufgefangen, bei diesem Destillat war ein Geruch nach Aethylformiat nicht zu verkennen. Von 90° stieg der Siedepunkt der Flüsigkeit rasch auf 145°, bei welcher Temperatur sich der Rückstand in der Retorte schwarz färbte, und ohne wahrnehmbare Gasentwicklung sich zu einer glänzend schwarzen Masse condensirte, die nach dem Erkalten völlig krümlich war; aus dem Destillat zwischen 90 und 145° krystallisirte bei längerem Stehen wieder Salmiak in Würfeln,

und zeigte sowohl dieses Destillat, als auch der erwähnte Rückstand einen an Kuminol erinnernden Geruch.

Da sich die größte Menge des in Rede stehenden Gemisches in oben beschriebener Weise bei 145° zersetzt hatte, so ließen sich bestimmte Verbindungen irgend welcher Art nicht isoliren, es würden sich jedoch wahrscheinlich beim Mischen von Formamid und Bichloraether unter Weglassung des Alkohols und Destillation im Vacuum gut characterisirte Verbindungen erhalten lassen. Ich konnte den Versuch nicht anstellen, weil mir keine genügende Menge Formamid mehr zu Gebote stand.

Gleiche Moleküle trocknes geschmolzenes Acetamid und Bichloraether zusammengebracht erstarren zu einer Krystallmasse, die sich leicht in heißem Alcohol löst, und beim Erkalten in weißen anscheinend quadratischen Säulen mit wohlausgebildeten beiden Endpyramiden auskrystallisirt.

Der Schmelzpunct für diese Verbindung wurde bei 129° gefunden. Die Analysen berechtigten zum Aufstellen der erwarteten Formel

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHOC_2H_5 \\ | \\ NHC_2H_3O \end{array}$$

für diese Verbindung. Es gaben nämlich

0,31 Substanz = 0,274 AgCl = 21,84% Cl,
berechnet wurden 21,75% Cl.

ferner 0,6 „ nach Will Varrentrapp verbrannt 0,05312 N
= 8,9% N
berechnet wurden 8,75% N

Gesättigte wässerige Lösung von Acetamid mit Bichloraether geschüttelt, setzte nach einigem Stehen cubische Krystalle ab, die sich bald wieder auflös'ten, und höchstwahrscheinlich Salmiac sind, indem der Bichloraether vor seiner Wirkung auf Acetamid durch das vorhandene Wasser zersetzt, und die gebildete Salzsäure sowie die anderen Zersetzungsproducte ihrerseits wieder zersetzend auf das Acetamid einwirken.

Eine kalt gesättigte Carbamidloesung mit einer gewissen, trotz vieler verschiedenartig angestellten Versuche nicht ermittelten Quantität Bichloraether geschüttelt, erwärmt sich stark und beide Flüssigkeiten geben eine klare

Lösung, die beim Erkalten syrupdick wird, und bei längerem Stehen eine kleine Menge Salmiak in octaedrischen Krystallen absetzt, wahrscheinlich das Product einer partiell stattfindenden Nebenzersetzung. Die dicke Flüssigkeit wurde dann mit vielem Wasser geschüttelt, bei dieser Operation schied sich eine weiße Substanz ab, die unter dem Microscop nichts Krystallinisches zeigte, sie wurde mit Wasser in welchem sie schwer aber nicht unlöslich ist, sorgfältig gewaschen, und bei etwa 40—50° getrocknet. Man erhält so ein weißes nicht sehr hygroscopisches Pulver. Die Analysen von Herrn Professor Jacobsen schon früher ausgeführt ergaben:

0,640 Substanz = 0,849 AgCl = 32,8 % Cl
0,399 (nach der Heintse'schen Harnstoffbestimmungsmethode durch Eindampfen mit Schwefelsäure u. s. w.)
gaben 0,363 pt = 12,9 % N

Bei der von mir ausgeführten Chlorbestimmung erhielt ich von

0,205 Substanz 0,270 AgCl = 32,58 % Cl

sie war also identisch, mit der von Herrn Professor Jacobsen erhaltenen.

Analog den anderen Amidoverbindungen des Bichloraethers war ein Product von der Formel

$$CH_2ClCH\left\{\begin{array}{c} OC_2H_5 \quad C_2H_5O \\ NHCOHN \end{array}\right\}CHCH_2Cl$$

zu erwarten, dieselbe würde jedoch nur 26 % Cl und 10 % N enthalten. Es giebt nur eine mögliche Formel, welche dem gefundenen Chlor- und Stickstoffgehalt entspricht und zwar diese

$$CH_2ClCH\left\{\begin{array}{c} OH \qquad HO \\ NHCOHN \end{array}\right\}CHCH_2Cl$$

Sie verlangt 32,72 % Cl. und genau 12,9 % N. Es hat somit bei dieser Reaction ein Austausch des Aethoxyl gegen Hydroxyl, also Bildung von Aethylalcohol, zugleich mit der Chlorsubstitution stattgefunden.

Ein anderes Resultat gab folgender Versuch, der hauptsächlich angestellt wurde, um eine Verbindung von der ersterwähnten, Aethoxyl enthaltenden Formel zu bekommen. Es wurde verfahren wie folgt, das erwartete Resultat jedoch nicht erhalten, sondern ein anderes, gleich interessantes.

Geschmolzenes Carbamid nämlich wurde mit Bichloraether versetzt, und bis zum Sieden erhitzt, es entwickelte sich Salzsäuregas, die milchig trübe Flüssigkeit bildete, nachdem das Sieden unterbrochen war, zwei Schichten, eine schwere, gelbe und eine leichtere ungefärbte, darauf wurde soviel Alkohol zugesetzt bis eine klare Lösung entstand und diese wurde, nachdem Versuche sie zur Krystallisation zu bringen nicht gelungen, bei gelinder Temperaturerhöhung, etwa 50°, soweit eingedampft, daß ein weißer zäher Schleim zurückblieb. Dieser Schleim wurde in erstbeschriebener Weise mit Wasser geschüttelt, und ein krümliches, der ersten Verbindung ähnliches weißes Pulver erhalten. Dies wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet.

$0{,}382 = 0{,}420\ AgCl, = 27{,}2\ \%\ Cl$
$0{,}285 = 0{,}04631\ N = 16{,}6\ \%\ N$
$0{,}245 = 0{,}255\ CO^2 = 28{,}3\ C$
$0{,}245 = 0{,}700\ H^2\ O = 4{,}53\ H.$

Dieses Resultat veranlaßt mich, eine beim Erhitzen des Carbamid über seinen Schmelzpunct 130° ja auch leicht erklärliche Condensation dieses Körpers zu Biuret, Substitution je eines Wasserstoffatoms in dessen beiden Amidgruppen durch den Bichloraether-Rest, und in diesem eine Einsetzung des Aethoxyl durch Hydroxyl, somit die Formel

$$CO\begin{cases} NH\,CH\overset{OH}{\diagup}CH_2\,Cl \\ NH \end{cases}\quad CO\begin{cases} NH \\ NH\,CH\overset{OH}{\diagup}CH_2\,Cl \end{cases}$$

anzunehmen gemäß der idealen Gleichung:

$$2\,CO\,(NH_2)_2 + 2\,CH_2\,Cl\,H\,C\,O\,C_2\,H_5 + 2\,H_2\,O = HCl + NH_4\,Cl + C_2\,H_6\,O +$$

$$CO\begin{cases} NH\,CH\overset{OH}{\diagup}CH_2\,Cl \\ NH \end{cases}\quad CO\begin{cases} NH \\ NH\,CH\overset{OH}{\diagup}CH_2\,Cl. \end{cases}$$

Bei der theoretischen Berechnung dieses Körpers wurden gefunden: 27,3% Cl 16,4% N 27,77% C 4,3% H also nicht sehr von den wirklich gefundenen Daten abweichend.

Auch mit **Oxamid** wurden Versuche angestellt, sowohl direct, als auch unter Zuhülfenahme von Lösungsmitteln es mit Bichloraether zu verbinden, dieser Körper ist jedoch zu schwer löslich, und wurden hiebei gar keine Resultate erhalten.

Dagegen löſ'te sich **Benzamid** mit einem Ueberschuß von Bichloraether zusammengebracht, in der Hitze unter Salzsäuregasentwicklung klar darin auf, um gleich darauf, wie verschiedenartig angestellte Versuche zeigten, sowohl bei weiterem Erwärmen als auch beim Erkalten, zu einer opalisirenden Krystallmasse zu erstarren. Diese wurde aus heißem Alcohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt, und wurden so mikroscopisch kleine, feine, flache seidenglänzende Nadeln erhalten, welche theils zu ährenförmigen Büscheln, theils zu Bündeln vereinigt waren. Beim Versuch, aus der Mutterlauge weitere Krystalle zu erhalten, trat beim Eindampfen Bräunung der Lösung ein, und es schied sich ein dunkelbraunes, dickliches Oel ab. Durch Auflösung der Krystalle in vielem Alkohol, und langsames Verdunstenlassen desselben, gelang es mir größere einzelne Krystalle und zwar lange, schmale, flache Prismen mit gerader Endflöche zu erhalten.

Der Schmelzpunct dieser Verbindung liegt bei 177°, bei welcher Temperatur sie sich zugleich zersetzte, und braune Oeltröpfchen im Schmelzpunctbestimmungsröhrchen zurückblieben Beim Trocknen in erwärmter Luft werden die Krystalle leicht gelblich. Die Analysen

0,295 = 0,175 AgCl = 14,74% Cl
0,370 = 0,02266 N = 6,12 % N

bestätigten die Richtigkeit der erwarteten Formel

$$CH^2Cl$$
$$CHClOCH_2CH_3$$
$$NHCOC_6H_5$$

für welche 15,4 % Cl und 6,17 N berechnet wurden.

Auch **Acetanilid** löſ'te sich beim Erwärmen in Bichloraether klar auf, und erstarrte beim Erkalten zu einer hellbraunen Masse, welche sehr leicht von Alkohol gelöſ't wurde, sich jedoch beim langsamen Verdunsten des Alkohols schon zersetzte. Sie wurde deshalb mittelst

Aether, in welchem sie wenig löslich ist, vom überschüssigen Bichloraether befreit und rasch ohne Anwendung von Wärme getrocknet.

Ich erhielt so ein krystallinisches röthlich weißes Pulver, welches unter dem Mikroscop unbestimmbare krystallinische Formen zeigte, und dessen Schmelzpunct bei 110° gefunden wurde. Als zutreffende Formel für diese Verbindung habe ich

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl\,CH\,O\,C_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad N - C_2H_3\,O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

angenommen. Sie verlangt 14,7 % ich erhielt aus

0,360 Substanz 0,211 AgCl = 14,4 % Cl.

Endlich wurde auch *Sulfocarbanilid* in der Wärme von Bichloraether gelös't, und bildete beim Erkalten eine schön gelbe Krystallmasse, die aus heißem Alkohol umkrystallisirt ein schwefelgelbes Product gab, welches auch unter dem Mikroscop keine bestimmten Formen erkennen ließ Die Annahme, es mit einer Verbindung von einer der beiden Formeln

$$CS\left\{\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH\,CH_2\,Cl \end{array}\right. \\ O\,C_2H_5 \\ O\,C_2H_5 \\ N\left\{\begin{array}{l} CH\,CH_2\,Cl \\ C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad CS\left\{\begin{array}{l} NH\,C_6H_5 \\ \\ N\left\{\begin{array}{l} CH\,CH_2\,Cl \\ O\,C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right.$$

zu thun zu haben, erwies sich als falsch, indem nur einmal 4,7 % einmal 4,9 % Cl gefunden wurden, während schon letztere Formel über 10 % Cl verlangt. An Schwefel wurden 13,2 % bestimmt, die letztere obiger Formeln verlangt nur 10% und unverändertes Sulfocarbaniled enthält 14,25 % S. Eine Verbindung mit einem bestimmten Chorgehalt muß also vorgelegen haben, leider stand mir keine größere Menge Sulfocarbanilid zu Gebote um größere Mengen dieser Verbindung herzustellen, und die Zusammensetzung derselben zu studiren. Ich konnte nur noch den Schmelzpunct bestimmen, den ich bei 130° fand, und bei diesem Punct beobachtete ich zugleich Zersetzung der Verbindung.

In gleicher Weise, wie die Amide wirken auch die

Amine auf den Bichloraether ein, nur gelang es mir nicht, die Producte von den sich gleichzeitig bildenden Hydrochloraten der Amine, denen sie sich den hier anwendbaren Lösungsmitteln gegenüber fast gleich erhalten, zu trennen Sämmtliche in großer Anzahl ausgeführten Chlorbestimmungen ergaben als Resultat einen Chlorgehalt, der zwischen dem der erwarteten Verbindungen, und dem der betreffenden Hydrochlorate fast die Mitte hielt. Trotzdem ist nicht zu bezweifeln, daß diese Verbinduagen existiren, wofür auch nachstehende Ergebnisse sprechen.

Trocknes Ammoniakgas in ein kaltgehaltenes Gemisch von Aether und Bichloraether geleitet, bis nach dem Schütteln der Ammoniakgeruch deutlich hervortritt, wirkte heftig darauf ein und verwandelte die ganze Flüssigkeit in einen dicken Brei, der sich schwierig in kochendem Alkohol löste. Beim Erkalten der Lösung wurden Crystalle erhalten, die unter dem Mikroscop neben kettenförmig aneinandergelagerten rundlichen Körpern, auch kleine, kurze, kreuzförmig gruppirte Prismen zeugten Sie wurden sorgfältig gewaschen getrocknet und annalysirt.

0,220 = 0,422 AgCl = 47,5 % Cl.

Die erwartete Verbindung

$$CH_2Cl\,CH \begin{matrix} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

verlangt 32,7 Salmiak dagegen 67 % Cl

Unter dem Mikroskop mit Wasser zersetzt, zeigten sich ölige Tröpfchen, und nach dem Verdunsten des Wassers Salmiac in den bekannten federartigen Krystallen.

Beim Schütteln von Propylamin mit Bichloraether erhielt ich eine milchige Flüssigkeit, welche sich beim Stehen in eine schwerere klare und eine leichtere trübe Schicht schied, und beim Kochen sich bräunte, sodaß der Versuch eingestellt wurde.

Es ward nun versucht, Anilin sowohl direct als auch in alcoholischer Lösung auf Bichloraether einwirken zu lassen, im ersteren Fall schieden sich zwar Krystalle ab, doch bräunten und zersetzten sich diese bald wieder, in Alcohol blieb Alles gelöst, beim Verdunstenlassen desselben jedoch trat auch Zersetzung ein Besser erwies sich folgende Methode: Anilin wurde in vierfacher Menge Aether gelöst, der die Lösung enthaltende Kolben in kaltes

Wasser gestellt, und rasch ein Ueberschuß von Bichloraether, mit etwa dem gleichen Volum Aether verdünt, eingetragen Es bildeten sich sofort gelblich weiße Krystalle, die abfiltrirt, und da sie sich am Licht zu röthen begannen im Dunkeln ohne Anwendung von Wärme rasch getrocknet wurden. Unter dem Microscop zeigten sich gleichseitige Dreiecke, anscheinend tesserale Tetraëder. Salzsaures Anilin krystallisirt in Nadeln. Es gaben

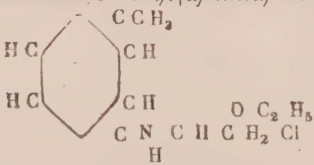
$$0{,}370 = 0{,}347\ AgCl = 20{,}6\ \%\ Cl$$

für die Formel

$$CH_2Cl\,CH\,OC_2H_5$$
$$\quad\quad\quad\ \ |$$
$$\quad\quad\quad NH\,C_6H_5$$

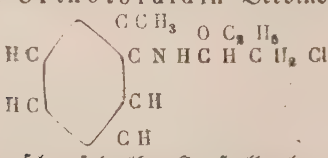
wurden berechnet 17,5 % Cl, Anilinhydrochlorat enthält 26,35 %. Es wird also auch hier ein Gemenge beider Verbindungen vorliegen

Mit Toluidin, als einem in seinem Verhalten dem Anilin analogen Körper, wurde von vornherein derselbe Weg eingeschlagen. Es wurde sowohl festes Paratoluidin, als auch flüssiges Orthotoluidin in Anwendung gebracht Die Verbindung des Paratoluidin mit dem Bichloraether wahrscheinlich von der Formel:



zeigt unter dem Mikroscop flache Prismen, mit nur an einem Ende ausgebildeter Pyramide, und sind unter denselben Zwillingsbildungen nicht zu verkennen.

Die Orthotoluidin-Verbindung



bildet ein schwefelgelbes Krystallpulver, welches unter dem Mikroscop die Form rhombischer Tafeln deutlich erkennen ließ.

Die Analysen ergaben 18,3 resp. 20,2 % Cl, obenerwähnten Verbindungen enthalten 16,62 % und die

Toluidinhydrochlorate 24,47 % Cl. Also ein sich dem bei der Anilin-Verbindung gefundenem sich anschließendes Resultat. Schließlich wurde

Naphtylamin der gleichen Procedur unterworfen, und, selbst unter dem Microscop kleine Nadeln, die jedoch unter sich in keiner Weise verwachsen waren, erhalten. Auch hier zeigten die Analysen das Gleiche wie bei der Anilin- und Toluidinverbindung, es wurden 17 % Cl erhalten, während die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl\,C\,H\,O\,C_2\,H_5 \\ \quad\;\;| \\ \quad NH\,C_{10}\,H_7 \end{array}$$

14,228 % und salzsaures Naphtylamin über 19 % Chlor enthält.

Hiermit schließe ich diese kleine Arbeit, und bleibt mir nur noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, Herrn Professor Dr. Jacobsen, in dessen Laboratorium ich vorstehende Untersuchungen ausführte, für gütige Ueberlassung derselben und freundlichst ertheilte Rathschläge, meinen ergebensten Dank zu sagen.

Rostock, im März 1875.

Vita.

Reinhardus Christianus Gerhardus Goldhammer, Johannis Henrici et Metae, e gente Goldhammer, filius primus natu, ortus est VI nonas Octobres anni millesimi octingentesimi undequinquagesimi Esenle, in oppido Frisiae, quae ad ôrientem spectat.

Quo in oppido cum scholae Stadium Septembri mense anni MDCCCLXIII emensus, Wittmundii, praesente Dr. med Rieken, medico publico, Landphysikus qui vocatur, tentationem ita superasset, ut rei medicamentariae exercendae facultate ornaretur unum per annum in hoc ipso oppido apud Dr. phil. Rieken, pharmacopolam, tres per annos postea Bremae, in urbe illa mercatura florentissima, alumnus in artem illam summo incubuit studio. Quo tempore exacto quinque per annos in medicinae tabernis oppidorum aliquorum Wildeshausen, Vienenburg, Norden, Emden, Dornum adjutoris amanuensisque officio functus est.

Tum autumno anni MDCCCLXXII ut in studium rerum chemicarum incumberet Gryphiswaldam petivit. Inde ineunte anno MDCCCLXXIV Herbipolem profectus est, qua in academia cum in variis de naturae studiis versatus esset hiberno semestro eiusdem anni Rostochium contendit, ut in Doctoris philosophiae gradum promoveretur. Audivit autem in his academiis doctores illustrissimos:

chemiam descriptivam	docentem	Limpricht
chemiam analyticam	„	Schwanert
chemiam physiologicam	„	Baumstark
physicam	„	Frhr. v. Feilitzsch
mineralogiam et geologiam	„	Scholz
zoologiam et botanicam	„	Münter
theologiam et philosophiam	„	Hanne
hygieïniam	„	Haeckermann
		omnes Gryphiswaldiae
chemiam	docentem	Wislicenus
physicam	„	Quincke
mineralogiam et geologiam	„	Sandberger
		in Herbipole
chemiam	docentem	Jacobsen
physicam	„	Matthiessen,
geologiam	„	Karsten
		Rostochii.